

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :

2 776 287

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national :

98 03490

(51) Int Cl<sup>6</sup> : C 04 B 35/01, C 04 B 35/622, B 01 D 69/08, 63/02, 71/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 20.03.98.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.09.99 Bulletin 99/38.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : SOCIETE DES CERAMIQUES TECHNIQUES Société anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : SORIA RAYMOND, FOULON JEAN CLAUDE et CAYREY JEAN MICHEL.

(73) Titulaire(s) :

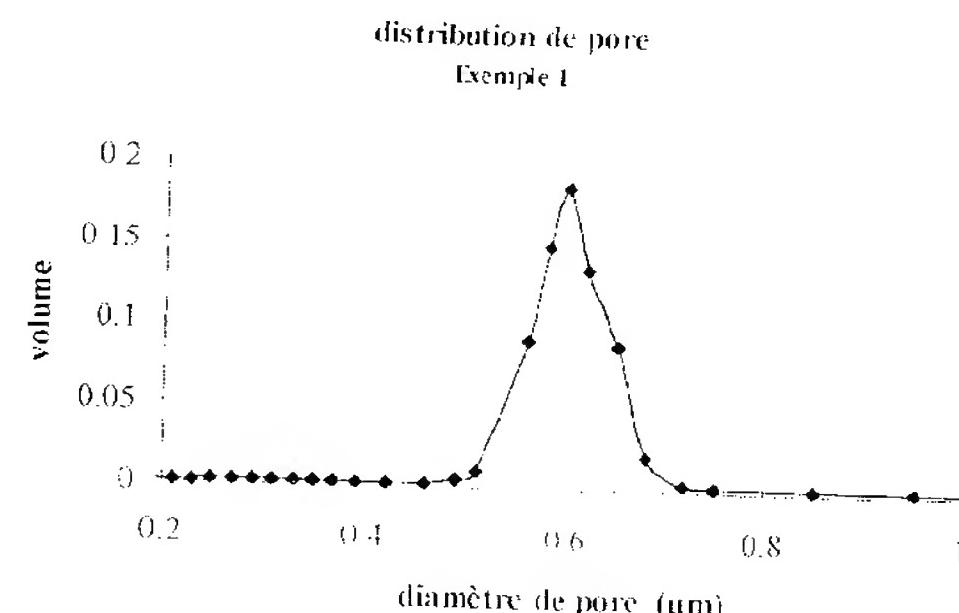
(74) Mandataire(s) : CABINET HIRSCH.

(54) MATERIAU CERAMIQUE POREUX MASSIF HOMOGENE.

(57) L'invention a pour objet un matériau céramique poreux massif homogène dont le diamètre moyen des pores D50 est inférieur à 4 µm et dont la porosité fermée est inférieure à 2%. Le matériau selon l'invention présente à un point point de bulle correspondant au diamètre de pore mesuré sur ledit matériau.

L'invention a encore pour objet une fibre creuse à base du matériau selon l'invention, ainsi qu'un module comprenant ces fibres.

L'invention fournit enfin un procédé de préparation du matériau selon l'invention, ainsi qu'une pâte précurseur du dit matériau, cette pâte comprenant un agent porogène.



FR 2 776 287 - A1



5

**MATÉRIAUX CÉRAMIQUES POREUX MASSIFS HOMOGÈNES**

10 L'invention a pour objet un matériau céramique poreux massif homogène, à porosité et diamètre de pore ajustables et contrôlés. Le présent corps poreux céramique peut être utilisé pour la filtration de fluides, la séparation de gaz, ou pour la mise en contact de fluides comme dans les 15 réactions catalytiques, ou la production d'émulsion, et autres applications utilisant un matériau poreux céramique.

On connaît déjà de nombreuses membranes céramiques. Elles sont en général formées par l'empilement de couches successives sur un support présentant de gros pores 20 (support macroporeux). Le support confère la résistance mécanique à la membrane. L'empilement de couches permet la réduction progressive du diamètre de pore. Ces couches sont difficiles à développer. Les caractéristiques principales de la couche filtrante, c'est-à-dire diamètre de pore et 25 porosité (ou volume poreux), sont aussi en grande partie fonction des caractéristiques de la couche sur laquelle elle est déposée, ce qui ne permet pas de variation dans un domaine très étendu. De plus, leur température de cuisson doit être inférieure à la température de cuisson de la 30 sous-couche. Dans certains cas, cette température de cuisson est basse et insuffisante pour permettre un accrochage optimum de la couche à la sous couche.

Avec cette technique, la fabrication de membranes de filtration est un procédé long et coûteux comportant un 35 nombre élevé d'étapes; il ne permet pas d'adapter les caractéristiques membranaires aux fluides à filtrer. D'autre part, la porosité du support macro-poreux est

faible afin de conserver une résistance mécanique suffisante pour l'utilisation de la membrane. Enfin, la réalisation de couche à petit diamètre de pore nécessite des températures de cuissons relativement faibles, 5 températures insuffisantes pour obtenir l'optimum des propriétés du matériau.

Le brevet US-P-4446024 décrit une fibre céramique, dont le diamètre de pore est typiquement de l'ordre du dixième de micron, et dont la porosité est supérieure à 10 35%. Cependant, le matériau de ce brevet souffrent de deux inconvenients majeurs, à savoir une porosité fermée importante, ce qui nuit à la capacité de filtration de ce matériau céramique poreux, et un point de bulle qui ne correspond pas à la taille moyenne des pores, mettant ainsi 15 en évidence des défauts.

La présente invention a pour objet un matériau céramique poreux massif homogène dont le diamètre moyen des pores D<sub>50</sub> est inférieur à 4 µm et dont la porosité fermée est inférieure à 2%. D<sub>50</sub> est le diamètre moyen en volume 20 tel que 50% des pores ont un diamètre inférieur à D<sub>50</sub>.

Selon un mode de réalisation, la distribution volumique de diamètre de pores est monodisperse; selon ce mode de réalisation l'écart-type est inférieur à 35%, de préférence à 25% du diamètre moyen en volume D<sub>50</sub>.

25 Typiquement, le matériau selon l'invention présentera un écart-type compris entre 10 et 25% du diamètre moyen en volume D<sub>50</sub>. On assimilera dans la suite la courbe de distribution volumique des diamètres de pore à une courbe gaussienne, l'écart-type étant alors la largeur à mi-hauteur du pic. Les figures 1 et 2 représentent la courbe 30 de distribution volumique des diamètres de pore pour les matériaux des exemples 1 et 5, respectivement.

Selon un mode de réalisation, le matériau selon l'invention a un point de bulle correspondant au diamètre 35 de pore mesuré sur ledit matériau. Selon ce mode de réalisation, on a une correspondance lorsque les deux valeurs diffèrent l'une de l'autre de moins de 10%.

Un premier avantage de la présente invention est de fournir une structure massive ("bulky") homogène, c'est-à-dire présentant le même diamètre de pore sur toute l'épaisseur du matériau. Le terme "massif" entend 5 distinguer le présent matériau d'une couche de faible épaisseur; la dimension caractéristique du matériau est de l'ordre du millimètre, à savoir le matériau est à une échelle macroscopique. Le terme "homogène" entend aussi distinguer le matériau d'un empilement de couches 10 successives qui pourraient éventuellement présenter une dimension caractéristique similaire.

Un deuxième avantage de la présente invention est de pouvoir ajuster de façon simple les caractéristiques clefs 15 de la structure des membranes, c'est à dire le diamètre de pore et la porosité et cela d'une manière simple et rapide, ainsi que dans un large domaine de variation sans perte de résistance mécanique. Cette adaptabilité est obtenue de façon indépendante pour le diamètre de pore et la porosité; en d'autres termes les deux critères peuvent être ajustés 20 indépendamment l'un de l'autre. Cette adaptabilité est obtenue sans modifier la température de frittage des pièces obtenues.

Un troisième avantage de la présente invention est d'obtenir des membranes poreuses céramiques ne présentant 25 aucun défaut de structure.

Un quatrième avantage de la présente invention est la simplicité de sa fabrication due à la suppression, d'une part de la fabrication de couche intermédiaire, et d'autre part, à celle de l'étanchage d'extrémité.

La présente invention concerne un corps poreux 30 présentant une structure homogène. Cette structure est caractérisée par un diamètre de pore et une porosité, c'est-à-dire un volume poreux. Ces grandeurs sont mesurées par porosimétrie mercure. Le diamètre de pore D<sub>50</sub> du matériau est par exemple inférieur à 2 µm, et en général 35 compris entre 50 nm et 1,5 µm. Cette variation de diamètre

est contrôlée par la composition initiale de la pâte de filage. Ce domaine de variation est très large.

le volume poreux ou porosité du matériau selon l'invention est tel que la porosité fermée est inférieure à 5 2%, de préférence inférieure à 2%. Le volume poreux ouverte ou porosité ouverte est compris en général entre 10 et 70%; l'invention permet notamment d'obtenir des porosités ouvertes très élevées, telles supérieures à 30%, par exemple entre 40, voire 45%, et 60%. Cette variation de la 10 porosité ouverte est contrôlée par la composition initiale de la pâte de filage.

On peut ainsi obtenir des matériaux poreux dont le diamètre moyen de pore est compris entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$  et la porosité ouverte est comprise entre 45 et 60%.

15 La présente invention permet d'obtenir des membranes ne présentant aucun défaut. Cette caractéristique est mesurée par la technique du point de bulle (voir la publication de T.H. MELTZER et al, Bulletin of the Parental Drug Association, vol. 65(4), 1971, pp165-174). Cette 20 technique permet de déterminer la pression nécessaire pour qu'une bulle de gaz traverse la membrane préalablement saturée d'un liquide mouillant. Une relation mathématique 25 relie la pression de gaz, la tension superficielle du liquide mouillant et le diamètre du pore traversant (Loi de Jurin). La présente invention permet d'obtenir un point de bulle (diamètre de pore traversant) qui correspond au diamètre de pore mesuré sur la membrane (à 10%).

L'invention a encore pour objet une fibre creuse à base du matériau selon l'invention, ainsi qu'un module de 30 filtration et/ou de réaction comprenant de telles fibres.

Un autre objet de la présente invention est la description d'un procédé de fabrication pour une membrane céramique poreuse présentant les avantages énumérés ci dessus, ainsi que la pâte précurseur dudit matériau.

35 La présente invention fournit donc aussi un procédé de préparation d'un matériau selon l'invention, comprenant les étapes principales suivantes:

(i) préparation d'une pâte minérale constituée d'une partie ou charge minérale, d'un liant organique, d'un agent porogène et d'un solvant, avec éventuellement un défloculant et/ou un liant minéral et/ou un agent de processabilité;

5 (ii) mise en forme de ladite pâte; et

(iii) consolidation de cette forme par frittage.

La pâte précurseur du matériau est formée par le mélange d'un composé ou charge minéral, d'un liant organique, d'un agent créateur de porosité ou porogène, d'un solvant, et éventuellement d'un liant minéral et/ou d'un défloculant adapté à ce composé métallique et/ou d'un agent de processabilité (en général un agent d'extrusion).

La partie minérale de ladite pâte est constituée de particules d'un composé métallique qui formera après frittage le réseau poreux homogène. Le composé métallique est soit un composé non-oxyde, soit un oxyde métallique.

Dans le cas où il s'agit d'un dérivé non-oxyde on choisira un dérivé du silicium ou de l'aluminium et préférentiellement le carbure de silicium, le nitrure de silicium ou le nitrure d'aluminium. Dans le cas où le composé métallique est un oxyde on choisira parmi les oxydes d'aluminium, de silicium ou des métaux des groupes IVA (groupe du titane) ou VA (groupe du vanadium) et de préférence l'alumine, l'oxyde de zirconium ou l'oxyde de titane. Ces oxydes peuvent être utilisés seul ou en mélange. Le composé métallique présente par exemple un diamètre moyen de particule (mesuré au sédigraphe) entre 0,15 et 2 µm, et préférentiellement entre 0,15 et 0,6 µm.

30 Sa teneur dans la pâte sera comprise entre 50 et 85 % massique, et de préférence entre 65 et 80 % massique. Cette charge minérale sera constituée de préférence de particules dont les diamètres d<sub>90</sub> et d<sub>50</sub> sont tels que d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> < 3 et avantageusement d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> < 2.

35 Le liant organique conférera à la pâte les propriétés rhéologiques nécessaires à l'extrusion et les propriétés mécaniques nécessaires pour obtenir une bonne cohésion du

produit après l'extrusion. Ledit liant organique est de préférence, mais pas obligatoirement, un polymère hydrosoluble. Le polymère présentera par exemple, pour une solution à 2% massique, une viscosité mesurée 20°C comprise entre 4 et 10 Pa/s. Ce polymère peut être choisi parmi les celluloses et leurs dérivés, notamment hydroxyéthyl-cellulose et/ou cellulose microcristalline, mais aussi un acide polyacrylique ou un alcool polyvinyle, etc.. La pâte contiendra par exemple entre 2 et 10 % massique de liant organique et préférentiellement entre 3 et 8 % massique.

Le solvant a pour rôle de disperser la partie minérale et le liant. Dans le cas où l'on utilise un polymère hydrosoluble, on choisira l'eau comme solvant; dans le cas où le polymère n'est pas hydrosoluble on choisira un alcool par exemple l'éthanol comme solvant. La concentration du solvant sera comprise par exemple entre 8 et 40% massique et préférentiellement entre 10 et 27% massique.

L'agent créateur de porosité ou porogène se caractérise par une température de décomposition faible, par exemple inférieure à 450°C, de préférence inférieure à 250°C. Il se caractérise d'autre part par la taille moyenne des particules qui le composent, taille qui est en rapport avec celle des particules de la charge métallique. Cette taille est comprise par exemple entre 5 et 30 µm et de préférence entre 8 et 16 µm. Le porogène est sensiblement insoluble dans le solvant choisi. On peut utiliser un porogène d'origine naturelle et, par exemple, de la sciure de coque de noyaux, de la farine ou des carbon black, ou d'origine artificielle et par exemple des billes de polyéthylène basse densité, ou une émulsion eau/huile et par exemple du mobilcer (émulsion huile-dans-eau).

Les tailles des particules de charge minérale et des particules d'agent porogène peuvent varier indépendamment les unes des autres dans une très grande mesure.

Ces composants sont mélangés pour former une pâte de filabilité comprise en général entre 9 et 30 bar, et de préférence entre 10 et 16 bar.

Un défloculant soluble dans le solvant améliorera la dispersion des particules du composé métallique. On choisira par exemple un acide polyacrylique, un acide phospho-organique ou un alkyl-sulfonique. La teneur en défloculant est de l'ordre de 0,5 à 1 % massique.

Dans certains cas, on ajoutera un agent de processabilité en général un agent d'aide à l'extrusion tel qu'un polyéthylèneglycol. La teneur en agent d'extrusion est de l'ordre de 0,5 à 1 % massique.

La résistance mécanique à la flexion peut être modifiée de façon classique par l'introduction dans la composition de la pâte de liants minéraux qui réagiront au cours du frittage pour augmenter les forces de cohésion entre les particules.

L'invention a enfin pour objet la pâte précurseur telle que décrite ci-dessus, à savoir une pâte comprenant, dispersée dans un solvant, une partie ou charge minérale, un liant organique et un agent porogène.

La pâte est mise en forme par exemple et de préférence par extrusion, de façon classique. Le produit est ensuite séché puis fritté à une température élevée par exemple comprise entre 1400 et 1750°C.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Dans les exemples, on procédera à la mesure du point de bulle des matériaux céramiques des exemples, qui met en évidence le plus gros pore présent dans la fibre. La mesure, en utilisant l'éthanol absolu (tension superficielle de  $24 \cdot 10^{-3}$  Nm) comme milieu d'imprégnation donne une pression de bulle qui est la pression à partir de laquelle on observe la formation d'une bulle traversante. Par application de la loi de Jurin, on obtient alors le diamètre du plus gros pore en fonction de la pression mesurée.

Exemple 1:

On produit une pâte céramique en mélangeant une alumine de taille moyenne  $0,6 \mu\text{m}$ , une cellulose microcristalline comme liant organique, de l'eau comme solvant et un porogène constitué par des particules de polyéthylène basse densité, la taille moyenne de ces particules étant de  $15 \mu\text{m}$ . Le rapport  $d_{90}/d_{50}$  de la poudre utilisé est de 1,4. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

10	- alumine	75
	- cellulose microcristalline	2
	- eau	8
	- polyéthylène basse densité	15

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 10. Cette pâte est extrudé au travers d'une filière pour fibre creuse de façon à former un tube de 1,5 mm de diamètre extérieur et 0,8 mm de diamètre intérieur. La fibre ainsi obtenue est cuite à  $1450^\circ\text{C}$  en atmosphère normale. La température de décomposition du polyéthylène basse densité choisi est de  $230^\circ\text{C}$ , il est donc totalement détruit lors du frittage de la fibre.

La fibre est caractérisée par porosimétrie mercure. La pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à  $0,6 \mu\text{m}$  indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de  $0,08 \mu\text{m}$ , cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 13%. La courbe de distribution volumique des diamètres de pore est représentée à la figure 1.

D'autre part son volume poreux est de 60%. La densité de la fibre est de 3,9. La densité absolue de l'alumine est de 3,94. La porosité fermée non disponible pour la filtration est de 1% au maximum.

La mesure du point de bulle donne une pression de 1600 mbar, soit un diamètre de pore de  $0,6 \mu\text{m}$ , ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

Exemple 2:

On produit une pâte céramique en mélangeant une silice de taille moyenne  $0,2 \mu\text{m}$ , un alcool polyvinylique comme liant organique, de l'eau comme solvant et un porogène constitués par des particules d'un copolymère éthylène acétate de vinyle, la taille moyenne de ces particules étant de  $30 \mu\text{m}$ . Le rapport  $d_{90}/d_{50}$  de la silice utilisée est de 1,5. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

10	- silice	50
	- alcool polyvinylique	2
	- eau	40
	- copolymère éthylène acétate de vinyle	8

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 9. Cette pâte est utilisée pour former un bloc poreux de 5 cm de coté. Ce bloc est cuit à  $1530^\circ\text{C}$  en atmosphère normale. La température de décomposition du copolymère éthylène acétate de vinyle choisi est de  $180^\circ\text{C}$ , il est donc totalement détruit lors du frittage du bloc poreux.

Le bloc est caractérisé par porosimétrie mercure. La pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à  $0,4 \mu\text{m}$  indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de  $0,1 \mu\text{m}$ , cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 25%.

D'autre part son volume poreux est de 10%. La densité de la fibre est de 2,3. La densité absolue de la silice est de 2,32, la porosité fermé non disponible pour la filtration est de 0,9% au maximum.

La mesure du point de bulle donne une pression de 2400 mbar, soit un diamètre de pore de  $0,4 \mu\text{m}$ , ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

Exemple 3:

On produit une pâte céramique en mélangeant une poudre d'oxyde de titane de taille moyenne  $2 \mu\text{m}$ , une hydroxy propyle cellulose (HPC) comme liant organique, de l'eau

comme solvant, un porogène constitués par des particules de charbon actif dont la taille moyenne est de 8  $\mu\text{m}$  et un acide polyméthacrylique comme défloculant. Le rapport d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> de la poudre d'oxyde de titane utilisée est de 1,7.

5 La composition de cette pâte est (en pourcentage massique)

:

- Oxyde de titane	65
- HPC	3
- eau	24
10 - charbon actif	7
- acide polyméthacrylique	1

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 19. Cette pâte est utilisée pour former une fibre poreuse de 1 mm de diamètre externe et de 0,5 mm de diamètre interne.

15 Cette fibre est cuite à 1400°C en atmosphère d'argon. La température de décomposition du charbon actif est de 420°C, il est donc totalement détruit lors du frittage de la fibre poreuse.

La fibre est caractérisée par porosimétrie mercure. La 20 pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à 1,2  $\mu\text{m}$  indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,1  $\mu\text{m}$ , cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 8%.

25 D'autre part son volume poreux est de 55%. La densité de la fibre est de 3,76, La densité absolue de l'oxyde de titane est de 3,8, la porosité fermée non disponible pour la filtration est de 1% au maximum.

La mesure du point de bulle donne une pression de 30 800 mbar, soit un diamètre de pore de 1,2  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

#### Exemple 4:

On produit une pâte céramique en mélangeant une poudre 35 d'oxyde de zirconium de taille moyenne 0,25  $\mu\text{m}$ , une cellulose microcristalline comme liant organique, de l'eau comme solvant, un porogène constitués par de la sciure de

noyaux de noix actif dont la taille moyenne est de 10  $\mu\text{m}$ . Le rapport d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> de la zircone utilisée est de 1,2. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

- Oxyde de zirconium	85
5 - cellulose microcristalline	2
- eau	8
- sciure de noix	5

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 30. Cette pâte est utilisée pour former une fibre poreuse de 10 mm de diamètre externe et de 0,3 mm de diamètre interne. Cette fibre est cuite à 1700°C en atmosphère normale. La température de décomposition de la sciure est de 350°C, elle est donc totalement détruite lors du frittage de la fibre poreuse.

15 La fibre est caractérisée par porosimétrie mercure. La pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à 0,05  $\mu\text{m}$  indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,01  $\mu\text{m}$ , cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de 20 pore qui est dans le cas présent de 20%.

D'autre part son volume poreux est de 28%. La densité de la fibre est de 5,56, La densité absolue de la zircone étant de 5,6, la porosité fermé non disponible pour la filtration est de 0,4% au maximum.

25 La mesure du point de bulle donne une pression de 19200 mbar, soit un diamètre de pore de 0,05  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

Exemple 5:

30 On produit une pâte céramique en mélangeant une poudre d'oxyde de vanadium de taille moyenne 2  $\mu\text{m}$ , un acide polyacrylique (APA) comme liant organique, de l'eau comme solvant, du polyéthylène glycol comme agent d'extrusion et un porogène constitués par une émulsion de graisses dans de 35 l'eau, la taille moyenne des globules de graisses étant de 26  $\mu\text{m}$ . Le rapport d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> de la poudre d'oxyde de vanadium

utilisée est de 1,8. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

- oxyde de vanadium	62
- APA	8
5 - eau	10
- émulsion	19
- polyéthylène glycol	1

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 13. Cette pâte est utilisée pour former un bloc poreux de 12 cm de côté. Ce bloc est cuit à 1600°C en atmosphère normale. 10 La température de décomposition de l'émulsion choisi est de 160°C, elle est donc totalement détruite lors du frittage du bloc poreux.

Le bloc est caractérisé par porosimétrie mercure. La 15 pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à 2 µm indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,2 µm, cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 10%. La courbe de 20 distribution volumique des diamètres de pore est représentée à la figure 2.

D'autre part son volume poreux est de 47%. La densité de la fibre est de 4,86. La densité absolue de l'oxyde de vanadium étant de 4,87, la porosité fermé non disponible 25 pour la filtration est nulle.

La mesure du point de bulle donne une pression de 480 mbar, soit un diamètre de pore de 2 µm, ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

### 30 Exemple 6:

On produit une pâte céramique en mélangeant une poudre de nitrure de silicium de taille moyenne 0,6 µm, une éthyle cellulose comme liant organique, de l'éthanol comme solvant, un porogène constitués par des particules de 35 polyéthylène basse densité (LDPE) dont la taille moyenne est de 5 µm. Le rapport d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> de la poudre de nitrure de

silicium utilisée est de 1,5. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

- nitrure de silicium	80
- éthyle cellulose	3
5 - éthanol	10
- LDPE	7

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 12. Cette pâte est utilisée pour former une fibre poreuse de 1 mm de diamètre externe et de 0,5 mm de diamètre interne. 10 Cette fibre est cuite à 1750°C en atmosphère d'argon. La température de décomposition du charbon actif est de 210°C, il est donc totalement détruit lors du frittage de la fibre poreuse.

15 La fibre est caractérisée par porosimétrie mercure. La pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à 0,5 µm indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,12 µm, cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 24%.

20 D'autre part son volume poreux est de 35%. La densité de la fibre est de 3,15. La densité absolue du nitrure de silicium étant de 3,18, la porosité fermé non disponible pour la filtration est de 0,9% au maximum.

25 La mesure du point de bulle donne une pression de 1920 mbar, soit un diamètre de pore de 0,5 µm, ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

#### Exemple 7:

30 On produit une pâte céramique en mélangeant une alumine de taille moyenne 0,9 µm, une poudre d'oxyde de titane de taille moyenne 1,3 µm, une cellulose microcristalline comme liant organique, de l'eau comme solvant et un porogène constitués par une émulsion d'huile dans l'eau, la taille moyenne des globules d'huile étant de 35 12 µm. Le rapport d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> du mélange de poudres d'oxyde utilisés est de 1,8. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

- alumine	50
- oxyde de titane	20
- cellulose microcristalline	10
- eau	8
5 - copolymère éthylène acétate de vinyle	12

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 9. Cette pâte est utilisée pour former un bloc poreux de 5'cm de coté. Ce bloc est cuit à 1500°C en atmosphère normale. La température de décomposition de l'émulsion choisie est 10 de 150°C, elle est donc totalement détruite lors du frittage du bloc poreux.

Le bloc est caractérisé par porosimétrie mercure. La pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic centré à 0,9 µm indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,1 µm, cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 11%.

D'autre part son volume poreux est de 59%. La densité de la fibre est de 3,85. La densité absolue du mélange 20 alumine oxyde de titane est de 3,87. la porosité fermé non disponible pour la filtration est de 0,5% au maximum.

La mesure du point de bulle donne une pression de 1065 mbar, soit un diamètre de pore de 0,9 µm, ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la 25 porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

#### Exemple 8:

On produit une pâte céramique en mélangeant une alumine de taille moyenne 1,8 µm, une hydroxy éthyle cellulose (HEC) comme liant organique, de l'eau comme solvant et un porogène constitués par de la sciure de noyaux, la taille moyenne de ces particules étant de 20 µm. Le rapport d<sub>90</sub>/d<sub>50</sub> de la poudre d'alumine utilisé est de 2. La composition de cette pâte est (en pourcentage massique) :

- alumine	63
35 - HEC	5
- eau	11
- sciure de noyaux	19

La pâte ainsi obtenue présente une filabilité de 14. Cette pâte est utilisée pour former une plaque poreux de 5 cm de coté sur 15 cm de long. Cette plaque est cuite à 1500°C en atmosphère normale. La température de 5 décomposition de la sciure de noyaux choisi est de 450°C, elle est donc totalement détruite lors du frittage de la plaque poreuse.

La plaque est caractérisée par porosimétrie mercure. La pénétration du mercure ne met en évidence qu'un seul pic 10 centré à 1,5  $\mu\text{m}$  indice d'une distribution monodisperse des pores. La largeur à mi-hauteur du pic est de 0,3  $\mu\text{m}$ , cette largeur correspond à l'écart-type de la distribution de pore qui est dans le cas présent de 20%.

D'autre part son volume poreux est de 52%. La densité 15 de la fibre est de 3,92. La densité absolue de l'alumine étant de 3,94, la porosité fermé non disponible pour la filtration est de 0,5% au maximum.

La mesure du point de bulle donne une pression de 20 640 mbar, soit un diamètre de pore de 1,5  $\mu\text{m}$ , ce qui correspond au diamètre de pore déterminé par la porosimétrie mercure. La fibre est donc exempte de défaut.

L'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits mais est susceptible de nombreuses variantes aisément accessibles à l'homme de l'art.

**REVENDICATIONS.**

1. Matériau céramique poreux massif homogène dont le diamètre moyen des pores D50 est inférieur à 4 µm et dont la porosité fermée est inférieure à 2%.
2. Matériau selon la revendication 1, dont la distribution volumique de diamètre de pores est monodisperse.
3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, dont le point de bulle correspond au diamètre de pore mesuré sur l'édit matériau.
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le diamètre de pores est inférieur à 2 µm.
5. Matériau selon la revendication 4, dans lequel le diamètre de pores est compris entre 50 nm et 1,5 µm.
6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la porosité ouverte est comprise entre 10 et 70%.
7. Matériau selon la revendication 6, dans lequel la porosité ouverte est comprise entre 40 et 60%.
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le diamètre moyen de pore est compris entre 0,5 et 2 µm et la porosité ouverte est comprise entre 45 et 60%.
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, qui est un oxyde métallique.

10. Fibre creuse à base du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Module de filtration et/ou de réaction comprenant  
5 des fibres selon la revendication 10.

12. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant les étapes principales suivantes:

- 10 (i) préparation d'une pâte minérale constituée d'une partie ou charge minérale, d'un liant organique, d'un agent porogène et d'un solvant, avec éventuellement un défloculant et/ou un liant minéral et/ou un agent de processabilité;
- 15 (ii) mise en forme de ladite pâte; et
- (iii) consolidation de cette forme par frittage.

13. Pâte précurseur du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ladite pâte  
20 comprenant, dispersée dans un solvant, une partie ou charge minérale, un liant organique et un agent porogène.

14. Pâte selon la revendication 13, dans laquelle le diamètre des particules de la charge minérale est tel que  
25  $d_{90}/d_{50} < 3$ .

15. Pâte selon la revendication 14, dans laquelle  
 $d_{90}/d_{50} < 2$ .

30 16. Pâte selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, dans laquelle le diamètre des particules de la charge minérale est compris entre 0,15 et 2  $\mu\text{m}$ .

35 17. Pâte selon la revendication 16, dans laquelle le diamètre des particules de la charge minérale est compris entre 0,15 et 0,6  $\mu\text{m}$ .

18. Pâte selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, dans laquelle le diamètre des particules de l'agent porogène est comprise entre 5 et 30  $\mu\text{m}$ .

5 19. Pâte selon la revendication 18, dans laquelle le diamètre des particules de l'agent porogène est comprise entre 8 et 16  $\mu\text{m}$ .

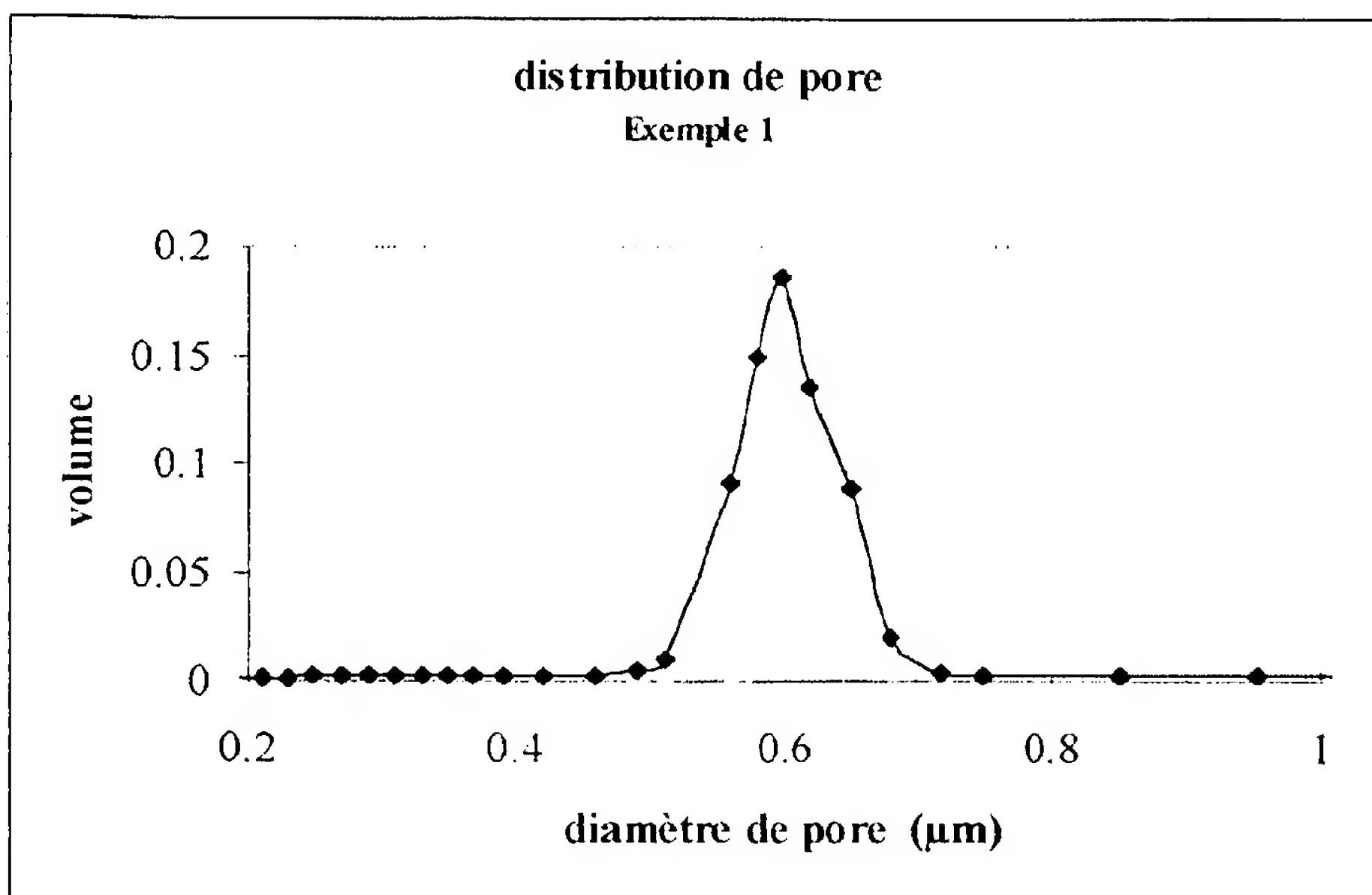


FIG. 1

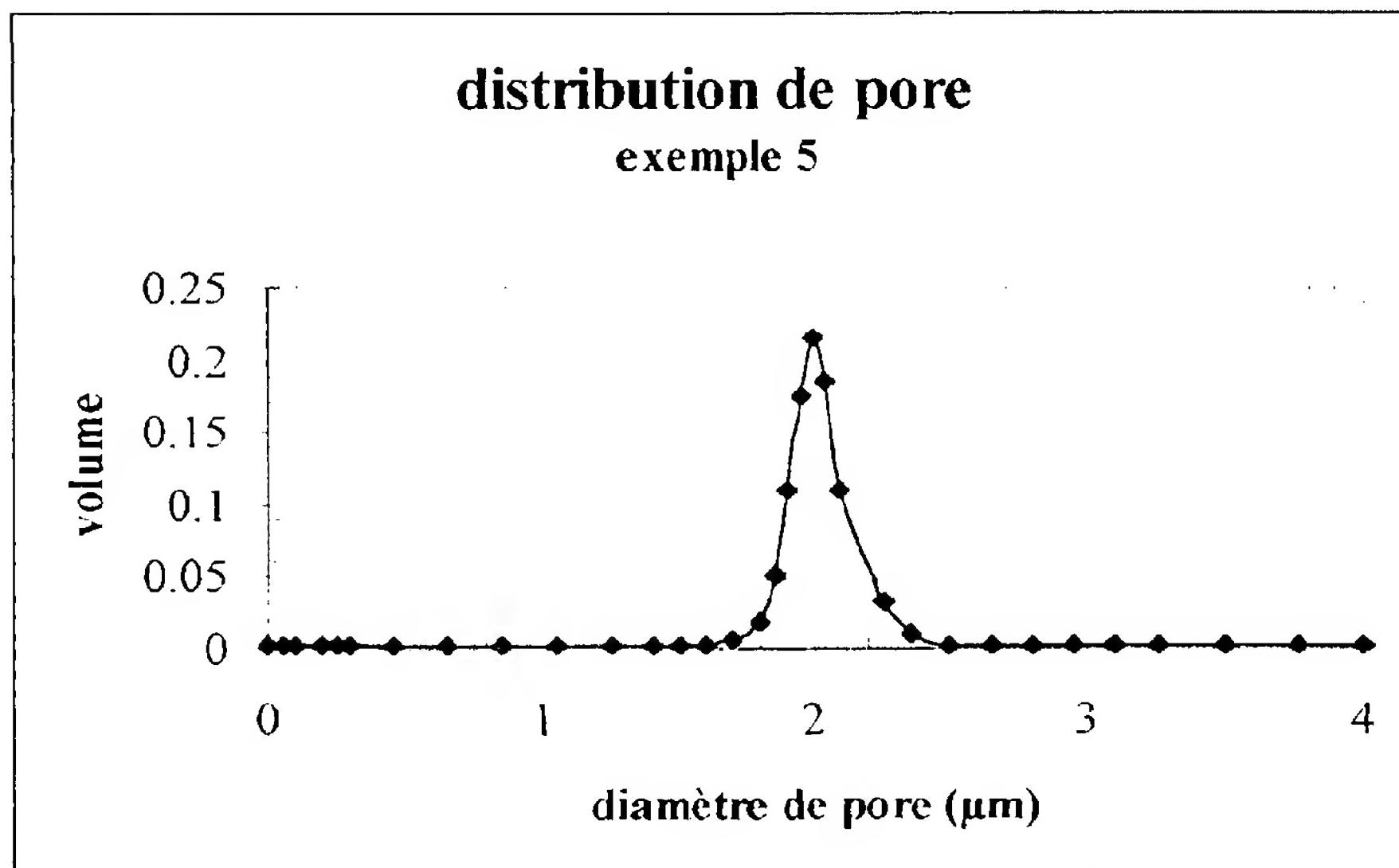


FIG. 2

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 555931  
FR 9803490

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 657 403 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES LTD) 14 juin 1995 * page 2, ligne 18 - ligne 1 * * page 2, ligne 33 - ligne 35 * * page 3, ligne 13 - ligne 18 * ---	1, 4, 6, 7, 11
X	DE 196 09 126 A (SCHUMACHER UMWELT TRENNTECH) 11 septembre 1997 * page 2, ligne 49 - page 3, ligne 25 * ---	1, 4, 6-9, 12
A	EP 0 778 250 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD) 11 juin 1997 * page 3, ligne 55 - page 3, ligne 1; revendications * ---	1, 4-6, 9, 11
A	WO 94 23829 A (TNO ; TERPSTRA RINSE ALLE (NL); EIJK JOOST P G M VAN (NL); FEENSTRA) 27 octobre 1994 * page 2, ligne 28 - page 4, ligne 12 * ---	1, 4, 5, 7-13
A	DE 196 18 920 A (MOROOKA SHIGEHARU ; NOK CORP (JP)) 28 novembre 1996 * revendications * -----	1, 4-8, 10, 11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) C04B B01D
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	11 novembre 1998	Theodoridou, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		